

Evaluación rápida de la protección anticorrosiva de las pinturas (ACET): un desarrollo universitario llevado al mercado

AUTORES: JORGE VITORES MÁS

MARÍA JOSÉ GIMENO PÉREZ

MEDCO: Mediciones y Corrosión SL

Se presentan en este artículo los fundamentos básicos de la Técnica Electroquímica Cíclica Acelerada (ACET), desarrollada por la *Universitat Jaume I* y ofrecida al mercado por la *spin-off* Mediciones y Corrosión SL. El ensayo ACET permite en 24 horas determinar la protección anticorrosiva de una pintura, y por su comparación con muestras de referencia predecir su comportamiento en el ensayo de niebla salina.

1. LA CORROSIÓN, LAS PINTURAS

Y LA EVALUACIÓN DE SU PROTECCIÓN

ANTICORROSIVA

Desde el estudio pionero de Hadfield en 1922, se han sucedido numerosos intentos de cuantificar las pérdidas económicas derivadas de la corrosión; con diferencias entre autores y países hay por lo general un acuerdo en cifrar las pérdidas directas anuales por esta causa en un rango entre el 3 y el 5 % del Producto Nacional Bruto, con los países industrializados en el extremo superior de la horquilla. Basándose en estas estimaciones, sólo para España y con datos de 2010 estaríamos hablando de unas pérdidas en este pasado año de entre 41.000 y 68.000 millones de dólares, y para el conjunto del planeta las cifras alcanzarían 1800.000-3.000.000 millones de dólares. El impacto sería todavía mayor si se computasen adecuadamente los costes indirectos, medioambientales y de seguridad, como los derivados de algunas mareas negras o de trágicos accidentes, como el sufrido el 28 de Abril de 1988 por un Boeing 737-200 de Aloha Airlines.

La corrosión en un sentido amplio se define como el deterioro de un material (generalmente un metal) o de sus propiedades debido a sus relaciones con el ambiente; se trata de un fenómeno que ha sido objeto de estudio científico desde hace más de 150 años, pero cuya prevención y control siguen presentando una enorme complejidad debido a la multitud de formas con las que se manifiesta y a la multiplicidad de factores externos que la producen. Para aminorar el deterioro causado por la corrosión, con diferencias en función del material del que se trate y del entorno en el que éste vaya a situarse, hay fundamentalmente cinco estrategias utilizadas aislada o conjuntamente: (1) recubrimientos protectores (orgánicos o metálicos), (2) aleaciones resistentes a la corrosión, (3)



Figura 1: Desprendimiento de fuselaje debido a corrosión y fatiga del metal, producido a 7.300 metros.

plásticos y polímeros, (4) inhibidores de corrosión y (5) protección catódica. Desde un punto de vista técnico, económico y medioambiental y considerando también su función estética, la mejor alternativa para proteger hierros y aceros (la corrosión es la principal causa mundial de consumo de acero, con 5 toneladas “consumidas” cada pocos segundos) viene dada por el uso de pinturas, combinadas en medios de alta agresividad con sistemas de protección catódica.

Siendo la corrosión un fenómeno tan importante económicamente, y el pintado la principal herramienta para su combate, productores y usuarios de pinturas tiene un gran interés en determinar durante cuánto tiempo pueden estos recubrimientos proteger eficazmente el sustrato sobre el que se aplican. Ante la imposibilidad económica y técnica de predecir adecuadamente el comportamiento en condiciones de servicio -aquellas en las que la pieza o estructura pintada va a operar- se han desarrollado distintos ensayos acelerados para estimar la confiabilidad (*reliability*), estos ensayos son usados tanto en el proceso de formulación de pinturas como en el de control de calidad de las piezas pintadas. El principio básico de éstos ensayos es el de la intensificación (cualitativa y/o cuantitativa) del *stress*: si la pieza en condiciones de servicio se ve sometida a un factor que causa su deterioro (*stress*), intensificando éste en condiciones artificiales se acelera su degradación, por lo que una pieza pintada que sujeta durante un periodo de tiempo determinado a un ensayo acelerado no presente fallo (deterioro no admisible), debe funcionar en condiciones de servicio durante un periodo de tiempo muy superior.

Entidades de normalización como ISO o ASTM, y empresas o asociaciones de empresas (particularmente en el

caso de automoción y aplicaciones arquitectónicas) han establecido estándares para la realización de ensayos que reproducen artificialmente factores de *stress* (cambios de temperatura, radiación artificial, ciclos de humedad-sequedad, ataques con sustancias químicas), y para todos ellos se ha desarrollado instrumentación específica (cámaras climáticas en sus distintas variantes). El "estándar de mercado" para la evaluación de las propiedades anticorrosivas lo constituye el ensayo de Niebla Salina, que normalizado en vísperas de la segunda guerra mundial (ASTM B117, equivalente a ISO 9227) encuentra sus orígenes en 1914; este ensayo es utilizado tanto de forma aislada como formando parte de la gran mayoría de los de ciclo combinado (Norsok 501, ISO 20340, ensayos de automoción...) y supone someter a una pieza a unas condiciones de humedad, salinidad, pH y temperatura agresivas y controladas, durante periodos de tiempo que pueden llegar a las 2.000 horas.

Los ensayos acelerados, pese a su aceptación en el mercado por falta de alternativa, son muy cuestionados porque sólo parcialmente pueden simular la multiplicidad de factores que inciden en la corrosión; son un instrumento que pueden predecir la vida de una pintura en condiciones de servicio con una precisión muy limitada, porque sus resultados presentan una correlación muy débil con la duración de las piezas pintadas en condiciones reales.

2. APLICACIÓN DE TÉCNICAS

ELECTROQUÍMICAS PARA LA EVALUACIÓN DE PINTURAS (EIS)

Siendo la corrosión de los metales fundamentalmente un proceso electroquímico, las técnicas electroquímicas han sido utilizadas desde mediados del siglo pasado para su estudio; entre ellas las que mejor aceptación han tenido son las de impedancia y en particular la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) basada en aplicar una corriente alterna a un electrodo, en el caso de pinturas un sistema sustrato-recubrimiento, determinando la respuesta correspondiente.

Los fundamentos básicos de esta técnica, dados por la Ley de Ohm, son sobradamente conocidos. La impedancia (Z) describe la resistencia eléctrica de un sistema utilizando corriente alterna ($Z=E/I$) y a diferencia de la resistencia en corriente continua depende de la frecuencia de la señal que se aplique, medida en unidades de Hertz (Hz). Mediante el estudio de la admitancia (Y), que es lo que los equipos electroquímicos pueden medir, se describe la impedancia de un sistema en términos de número complejo, con un componente real (Z') y otro imaginario (Z'').

Utilizando una estación electroquímica puede a distintas frecuencias, bien aplicarse un potencial (E) midiendo su respuesta en corriente (I) o aplicarse una señal de corriente y me-

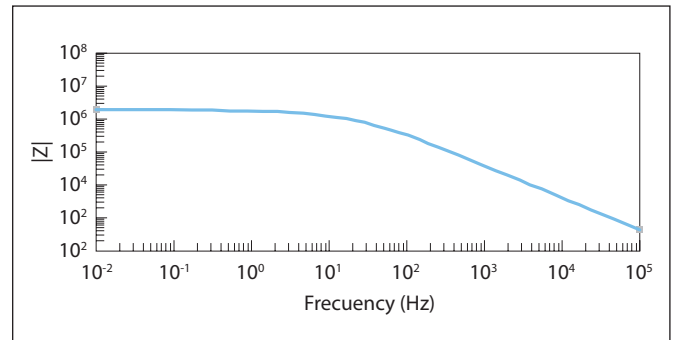


Figura 2: Ejemplo de un gráfico de Bode.

dir la respuesta en potencial; el procesado de las mediciones para una relación de valores de impedancia-frecuencia es lo que denominamos "espectro de impedancias" y es representado utilizando fundamentalmente dos tipos de gráficos:

- Nyquist: que representan $-Z''$ y Z' .
- Bode: que representa diferentes parámetros de la impedancia, bien el módulo ($|Z|$) o el ángulo de fase (ϕ) en relación con la frecuencia.

Además del análisis gráfico, la forma más valiosa de identificar la información proporcionada por la EIS se realiza mediante el ajuste de los datos obtenido para todo el rango de frecuencias a un circuito equivalente que genere la misma respuesta, es decir, a un conjunto de elementos pasivos (resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas). Mediante este ajuste pueden estimarse valores de diferentes parámetros eléctricos que se relacionan con las propiedades del sistema estudiado.

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica se ha demostrado de una gran utilidad para el estudio de sistemas complejos y para el análisis de velocidades y mecanismos de corrosión, es una técnica extremadamente sensible que presenta sin embargo innumerables inconvenientes para su aplicación industrial, el principal de ellos para esta finalidad el relacionado con la complejidad de su práctica y de la interpretación de sus datos. Las circunstancias anteriores, además del hecho de tratarse de una técnica de caracterización, que

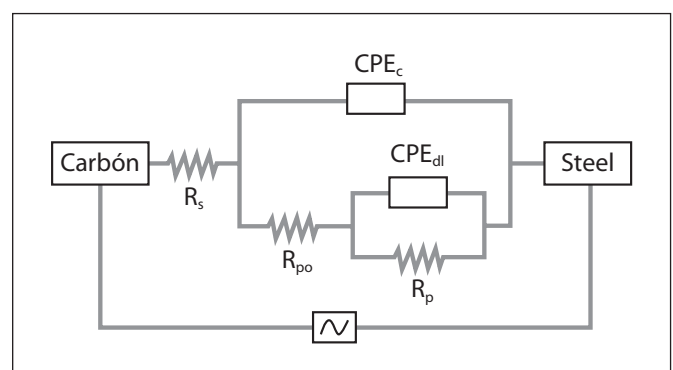


Figura 3: Ejemplo de circuito equivalente.

nos habla de las propiedades de un recubrimiento y sólo indirectamente de su durabilidad, ha limitado su aplicación al ámbito industrial dominado por el paradigma de los ensayos acelerados.

3. EL ENSAYO ACET

Utilizando como base la técnica anterior y prestando una atención particular al mecanismo de fallo, el Departamento de Materiales de la *Universitat Jaume I* de Castellón desarrolló la Técnica Electroquímica Cíclica Acelerada (ACET por sus siglas en inglés) para la evaluación de la protección anticorrosiva de las pinturas. El ensayo en que esta técnica consiste puede considerarse acelerado, ya que tiene sólo una duración de 24 horas, pero su fundamento es radicalmente distinto al de los ensayos a los que nos hemos referido; mientras que los ensayos acelerados “convencionales” someten a las pinturas a agente externos agresivos esperando a que la degradación se produzca, el *stress* de la ACET actúa directamente poniendo en marcha los mecanismos causantes de la degradación.

Los mecanismos más comunes por los que se produce el fallo de las pinturas sobre metales, y que impiden a éstas cumplir su función protectora son la delaminación y el ampollamiento. Estos procesos inician cuando el agua y el oxígeno del ambiente atraviesan la película de pintura a través de poros, defectos o zonas con baja densidad de reticulación. Tras la penetración y en zonas físicamente separadas, se producen la reacción catódica de reducción del oxígeno y la reacción anódica de oxidación del metal. En las zonas catódicas se genera una alta concentración de iones OH^- , que aumentan el pH del medio y producen la pérdida de adherencia entre el sustrato y la pintura, posibilitando ampollamiento o delaminación, y que el metal quede expuesto al medio. En las zonas anódicas aparecen los signos visibles de la corrosión por la formación de óxido, que pueden causar también la rotura del recubrimiento. Para impedir que este mecanismo se produzca es necesario que las pinturas impidan la actividad en la interfase entre el sustrato y la pintura, lo que exige una alta

protección barrera, una alta adherencia al sustrato, y una alta impermeabilidad que impidan al agua alcanzar el sustrato y romper los enlaces polares, elementos todos que se pueden cuantificar utilizando el ensayo ACET.

En el ensayo ACET, las muestras de pintura aplicadas sobre el sustrato metálico se ponen en contacto con el electrolito (solución de cloruro sódico) y tras una caracterización inicial mediante EIS se someten, bajo parámetros controlados que permitan la comparación, a 6 ciclos de las siguientes 3 fases:

- Polarización catódica
- Periodo de estabilización
- Medida EIS final

Como puede observarse, la Técnica Electroquímica Cíclica Acelerada supone realizar 7 ensayos EIS entre los que media un *stress* para deteriorar el recubrimiento; la comparación de los resultados arrojados utilizando EIS (con modelización utilizando circuito equivalente) permite analizar la evolución seguida por el recubrimiento y la rapidez con la que los cambios se han producido. El deterioro podrá deberse a los siguientes factores: (1) la formación de H^2 con la consiguiente pérdida de adherencia y formación de ampollas; (2) la apertura de poros por la introducción de especies desde el electrolito y la entrada de éste y (3) la formación de productos de corrosión. Dos son los mecanismos por los que estos fenómenos podrán producirse:

■ Durante la polarización catódica, por la diferencia de potencial generada se va a producir una penetración de cationes (H^+ , Na^+) desde el electrolito a la película, cuya importancia variará en función de las características del recubrimiento; se generará un desequilibrio de cargas que deberá ser neutralizado a través de la entrada de aniones (como Cl^-). La entrada y posterior salida de los iones (durante la fase de relajación) producirá una degradación que podrá ser estudiada con el análisis de los espectros.

■ Cuando la permeabilidad y adherencia del recubrimiento permitan la presencia del electrolito en el sustrato, se producirá en la polarización una reacción catódica ($2\text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^-$) que implicará la generación de H_2 y OH^- produciéndose según el mecanismo antes explicado la delaminación en la pintura y la producción de óxidos e hidróxidos de hierro.

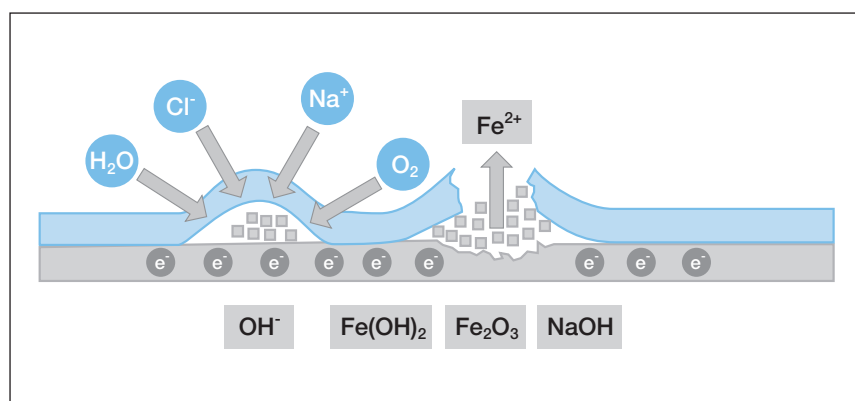


Figura 4. Esquema del proceso más común de fallo en una pintura sobre acero.

El estudio de la relajación permite determinar qué fenómenos se han producido, en su caso cuándo han tenido lugar, y con qué intensidad, ya que el potencial del metal recubierto se relaja siguiendo patrones distintos. Si la reacción catódica ha tenido lugar, habrá una relajación rápida correspondiente

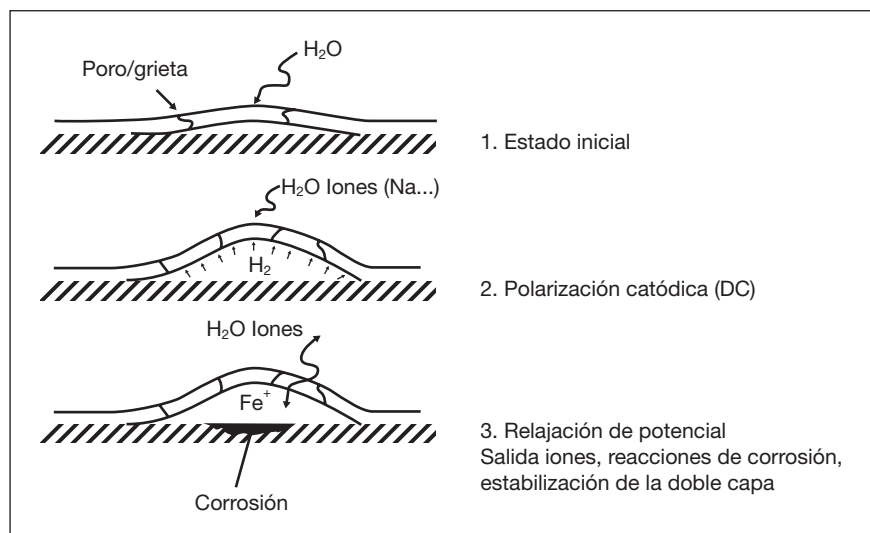


Figura 5. Procesos físicos que tienen lugar durante la realización del ensayo.

con el final de la reacción y una segunda relajación asociada con la salida de iones y electrolito a través de la película, y posiblemente la formación de una nueva doble capa en la superficie metálica; el tiempo necesario para que el electrolito y los iones abandonen la película será elevado, dado que deben atravesar la imprimación. Si la reacción catódica no se ha producido por no alcanzar el electrolito el sustrato, tan sólo tendrá lugar la relajación correspondiente a la salida de iones y electrolito del recubrimiento, que tendrá lugar en periodos de tiempo más altos cuanto mayor haya sido la penetración en la película.

Basándose en la extremada sensibilidad para caracterización de la EIS y en el conocimiento del mecanismo de fallo de las pinturas, se han realizado numerosos estudios para optimizar los parámetros del ensayo (diferencias de potencial, número ciclos, tiempos) y para determinar la relación entre el comportamiento de un recubrimiento sujeto al ensayo y sus propiedades. Resultado de esta labor de investigación, se ha desarrollado un método de evaluación que proporcionando información sobre el modo de fallo, permite predecir en sólo 24 horas la protección anticorrosiva de un recubrimiento.

4. LA EXPLOTACIÓN COMERCIAL: MEDICIONES Y CORROSIÓN SL

La constitución de empresas de base tecnológica (EBTs) creadas específicamente para comercializar los resultados de proyectos de investigación (*spin-offs*), constituye una de las formas de transferencia de tecnología entre los entornos científico y empresarial privilegiadas por las actuales políticas de innovación. Se trata de un mecanismo que debe contribuir a superar la denominada "paradoja europea", el hecho de que aunque la producción científica europea tenga un nivel por lo menos equiparable al norteamericano, sean las empresas estadounidenses las que lleven la delantera en materia tecnológica.

Para proceder a la explotación industrial de este nuevo ensayo, se fundó en Noviembre de 2006 por parte del equipo investigador la empresa Mediciones y Corrosión SL (Medco), a cuyo capital se dio acceso a socios provenientes de empresas productoras de pinturas. La empresa se encuentra en el parque científico y tecnológico de la *Universitat Jaume I* (espaitec), con una localización que permite a la empresa continuar vinculada al entorno Universitario, con acceso a las técnicas instrumentales y al conocimiento científico que en este entorno se genera.

Aunque teniendo un "alma universitaria" y manteniendo estrechas relaciones de cooperación con otras entidades españolas de primer nivel científico, Mediciones y Corrosión es una empresa con una clara orientación a las necesidades de la industria productora y usuaria de recubrimientos, que desarrolla una actividad estructurada en tres líneas:

- desarrollo y constante actualización de instrumentación y software propio de tratamiento de datos, para permitir el procesamiento de los resultados del ensayo ACET de forma automática;
- estudio sistemático de la correlación entre los parámetros electroquímicos proporcionados por la ACET y el número de horas que una pintura soporta el ensayo de Niebla Salina, que continúa hoy por hoy siendo el estándar de mercado;
- aplicación del ensayo al desarrollo de nuevos recubrimientos protectores, que otorguen una mayor protección anticorrosiva asegurando una mayor durabilidad y un mayor respecto al medioambiente. ■

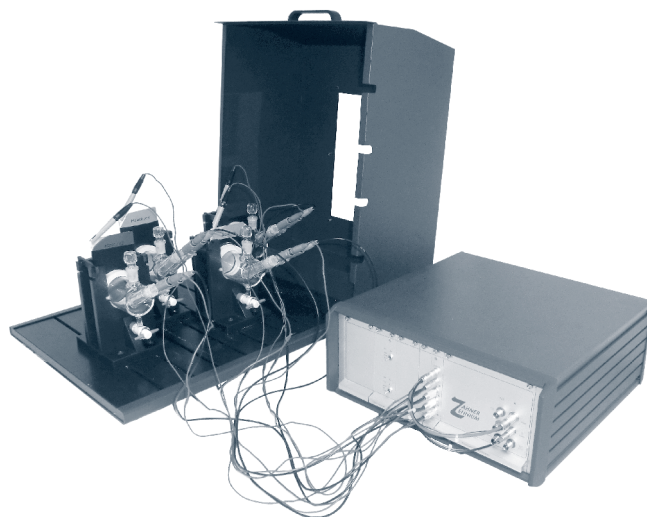


Figura 6: Módulo desarrollado para la práctica del ensayo.